

DELAY CURABLE TYPE UV CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION**Publication number:** JP63248825**Publication date:** 1988-10-17**Inventor:** TOMASU PATORITSUKU WATSUKAA; REIMONDO
JIYOSEFU ZABINSUKII**Applicant:** GEN ELECTRIC**Classification:****- international:** C08G59/00; C08G59/18; C08G59/68; C08L63/00;
C08G59/00; C08L63/00; (IPC1-7): C08G59/68**- European:** C08G59/18; C08G59/68; C08L63/00**Application number:** JP19880017531 19880129**Priority number(s):** US19870008905 19870130**Also published as:**

EP0276716 (A2)

EP0276716 (A3)

Report a data error here

Abstract not available for JP63248825

Abstract of corresponding document: **EP0276716**

A fixing agent comprising Poly(alkylene oxide) moieties is used to fix a delayed cure of UV curable epoxy compositions exposed to UV radiation.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-248825

⑬ Int. Cl.⁴
C 08 G 59/68

識別記号

1 0 1
N J Y
N K M
N L E

庁内整理番号

C-6609-4J
A-6609-4J
B-6609-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)10月17日

審査請求 未請求 請求項の数 34 (全10頁)

⑮ 発明の名称 遅延硬化型のUV硬化性エポキシ樹脂組成物

⑯ 特 願 昭63-17531

⑰ 出 願 昭63(1988)1月29日

優先権主張 ⑱ 1987年1月30日 ⑲ 米国(US) ⑳ 008,905

⑳ 発 明 者 トマス・パトリック・ アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、マイ
ワツカー ケル・ドライブ、18番
㉑ 発 明 者 レイモンド・ジョセ アメリカ合衆国、ニューヨーク州、アルバニイ、ワレン・
フ・ザビンスキイ ストリート、870番
㉒ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリ アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバ
ック・カンパニー ーロード、1番
㉓ 代 理 人 弁理士 生沼 徳二

明 細 書

1. 発明の名称

遅延硬化型のUV硬化性エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) (a) エポキシ樹脂、

(b) 当該組成物をUV硬化可能にする
のに充分な量のUV触媒、および

(c) UV露光の際に即座の皮張りを防
止するのに充分な量の、ポリ(アルキレンオキサ
イド)残基部分を含む固着剤

からなる硬化性組成物。

(2) 前記UV触媒がオニウム光開始剤である
請求項1記載の組成物。

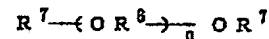
(3) 前記固着剤が全エポキシ樹脂含量の10
0重量部につき約1~約100重量部の量で存在
する請求項1記載の組成物。

(4) 前記固着剤が全エポキシ樹脂含量の10
0重量部につき約5~約50重量部の量で存在す
る請求項1記載の組成物。

(5) 前記固着剤がエポキシ官能性である請求

項1記載の組成物。

(6) 前記固着剤が一般式：



[式中、 R^8 はそれぞれ独立して、炭素原子を2
~約8個有する二価で置換または非置換の炭化水
素基であり、 R^7 はそれぞれ独立して、水素およ
び炭素原子が1~約8個の一価で置換または非置
換の炭化水素基から成る群の中から選択され、 n
は少なくとも2である]を有する請求項1記載の
組成物。

(7) 前記 R^8 が炭素原子を1~5個有してお
り、 R^7 が水素、メチルおよびエポキシ炭化水素
から成る群の中から選択され、 n が2から50ま
での値を有する請求項6記載の組成物。

(8) 前記 R^7 が脂肪族および脂環式のエポキ
シから成る群の中から選択される請求項6記載の
組成物。

(9) 前記固着剤がポリ(アルキレンオキサ
イド)のジグリシジルエーテルである請求項1記載
の組成物。

(10) エポキシ樹脂が、ビスフェノール-A エポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂および脂環式エポキシ樹脂から成る群の中から選択された少なくとも1種の樹脂を含む請求項1記載の組成物。

(11) (a) エポキシ樹脂、
(b) 当該組成物をUV硬化可能にするのに十分な量のUV触媒、および
(c) UV露光の際に即座の皮張りを防止するのに十分な量の、ポリ(アルキレンオキサイド)残基部分を含む固着剤
からなる、UV放射線に露出された組成物。

(12) 前記UV触媒がオニウム光開始剤である請求項11記載の組成物。

(13) 前記固着剤が全エポキシ樹脂含量の約1~約100重量部の量で存在する請求項11記載の組成物。

(14) 前記固着剤が全エポキシ樹脂含量の100重量部につき約5~約50重量部の量で存在する請求項11記載の組成物。

記載の組成物。

(20) エポキシ樹脂が、ビスフェノール-A エポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂および脂環式エポキシ樹脂から成る群の中から選択された少なくとも1種の樹脂を含む請求項11記載の組成物。

(21) エポキシ樹脂組成物の使用方法であって、

(a) (i) エポキシ樹脂、
(ii) 当該組成物をUV硬化可能にするのに十分な量のUV触媒、および

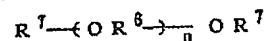
(iii) UV露光の際に即座の皮張りを防止するのに十分な量の、ポリ(アルキレンオキサイド)残基部分を含む固着剤
からなる組成物を、前記触媒を活性化するのに十分なUV放射線に露出し、

(b) 皮張りまたは硬化が起こる前に前記組成物の露光を終了する工程からなる方法。

(22) (c) 硬化までの開放時間中に前記エポキシ樹脂組成物を加工する工程がある請求項2

(15) 前記固着剤がエポキシ官能性である請求項11記載の組成物。

(16) 前記固着剤が一般式：



[式中、 R^6 はそれぞれ独立して、炭素原子を2~約8個有する二価で置換または非置換の炭化水素基であり、 R^7 はそれぞれ独立して、水素および炭素原子が1~約8個の一価で置換または非置換の炭化水素基から成る群の中から選択され、 n は少なくとも2である]を有する請求項11記載の組成物。

(17) 前記 R^6 が炭素原子を1~5個有しており、 R^7 が水素、メチルおよびエポキシ炭化水素から成る群の中から選択され、 n が2から50までの値を有する請求項16記載の組成物。

(18) 前記 R^7 が脂肪族および脂環式のエポキシから成る群の中から選択される請求項16記載の組成物。

(19) 前記固着剤がポリ(アルキレンオキサイド)のジグリシジルエーテルである請求項11

記載の方法。

(23) 前記硬化が(d) 前記エポキシ樹脂組成物をおよそ40℃と150℃の間の温度に加熱する工程によって行なわれる請求項21記載の方法。

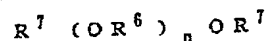
(24) 前記UV触媒がオニウム光開始剤である請求項21記載の方法。

(25) 前記固着剤が全エポキシ樹脂含量の約1~約100重量部の量で存在する請求項21記載の方法。

(26) 前記固着剤が全エポキシ樹脂含量の100重量部につき約5~約50重量部の量で存在する請求項21記載の方法。

(27) 前記固着剤がエポキシ官能性である請求項21記載の方法。

(28) 前記固着剤が一般式：



[式中、 R^6 はそれぞれ独立して、炭素原子を2~約8個有する二価で置換または非置換の炭化水素基であり、 R^7 はそれぞれ独立して、水素および

び炭素原子が1～約8個の一価で置換または非置換の炭化水素基から成る群の中から選択され、 n は少なくとも2である]を有する請求項21記載の方法。

(29) 前記 R^6 が炭素原子を1～5個有しており、 R^7 が水素、メチルおよびエポキシ炭化水素から成る群の中から選択され、 n が2から50までの値を有する請求項28記載の方法。

(30) 前記 R^7 が脂肪族および脂環式のエポキシから成る群の中から選択される請求項28記載の方法。

(31) 前記固着剤がポリ(アルキレンオキサイド)のジグリシジルエーテルである請求項21記載の方法。

(32) エポキシ樹脂が、ビスフェノール-Aエポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂および脂環式エポキシ樹脂から成る群の中から選択された少なくとも1種の樹脂を含む請求項21記載の方法。

(33) 当該組成物をUV硬化可能にするのに

充分な量のUV触媒、および

UV露光の際に即座の皮張りを防止するのに充分な量の、ポリ(アルキレンオキサイド)残基部分を含む固着剤からなるエポキシ樹脂組成物。

(34) エポキシ樹脂組成物の使用方法であって、

(a) (i) エポキシ樹脂、

(ii) 当該組成物をUV硬化可能にするのに充分な量のUV触媒、および

(iii) UV露光の際に即座の皮張りを防止するのに充分な量の、ポリ(アルキレンオキサイド)残基部分を含む固着剤からなる組成物を、前記触媒を活性化するのに充分なUV放射線に露出し、

(d) 硬化までの開放時間中に前記エポキシ樹脂組成物を加工する工程からなる方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はUV放射線に露出した際に遅れた(遅延型の)硬化を示すUV硬化可能なエポキシ樹脂

組成物に係る。さらに詳細には本発明は、遅延硬化の期間を固定するために、かつUV硬化可能なエポキシ樹脂組成物を加工することができる開放時間を作り出すためにこの組成物に固着剤を加えることに関する。

発明の背景

UV硬化性エポキシ樹脂組成物とその用途は当業界でよく知られている。そのような組成物は、たとえば、印刷インク、保護コーティング、接合コーティング、絶縁コーティング、点食化合物、シーラント、接着剤、成形用組成物、電線絶縁、織物コーティング、積層品、含浸テープ、ワニスなどに使われている。

UV硬化性エポキシ樹脂の用途を広げる際のひとつの問題は、硬化用のUV光が透過できる場所でしか使用できないということである。さらに、露光の際硬化は露出した面上で即座に始まり、露光を続けていると樹脂内部に進行していく。すなわち、露光を開始した後にその樹脂を加工する機会はない。もっとも、これらの組成物の多くは

およそ150℃を越える温度に加熱して硬化させることができる。しかしこれは多くの状況ではまったく実施できない。以上の結果、不透明なふたつの面を接合したり、陰になった場所で硬化させたり、UV露光後に加工したりするのに組成物を必要とする用途にUV硬化性エポキシ組成物を使うのは適切ではない。

米国特許第4,308,118号は、深部が硬化したエポキシ樹脂組成物を生成させるための、UVで活性化される触媒と熱で活性化される触媒との組合せを開示している。これらの組成物はUVに不透明な充填材を含有していてもよいが、熱とUV放射線にさらすとすみやかに硬化する。

米国特許第3,960,979号には、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールを始めとするポリエーテルポリオールを、熱硬化したエポキシ樹脂中で柔軟化剤として使用することが開示されている。これらのエポキシ樹脂では酸触媒と80℃からおよそ210℃までの温度でのベーキングサイクルとを使用する。

米国特許第4,434,286号には、良好な電気特性を有する脂環式エポキシ樹脂中でポリエーテルポリオールを柔軟化剤として使用することが開示されている。これらのエポキシ樹脂組成物はおよそ100℃からおよそ200℃までの温度で硬化を触媒するために有機酸を使用している。

本発明の目的は、UV放射線に露出した後の開放時間中に加工することができるUV硬化性エポキシ樹脂組成物を製造することである。

本発明のもうひとつ別の目的は、UV放射線に露光後の硬化遅延の固定された期間をもったUV硬化性エポキシ組成物を製造することである。

発明の説明

簡単にいうと、本発明に従って、遅延硬化に關して固定された硬化可能なエポキシ組成物であって、

- (a) エポキシ樹脂、
- (b) この組成物をUVで硬化可能であるようにするのに充分な量のUV触媒、および
- (c) UV露光の際に皮張りが即座に起こるのを

加してもよい。

さらに、これらの化合物の範囲は、末端または懸垂（ペンダント）のエポキシ基を含有するポリマー性の材料を含むまでに拡大することができる。これらの化合物の例はグリシジルアクリレートかグリシジルメタクリレートをモノマーの1種として含有するビニルコポリマーである。UV触媒を使用して硬化することができる他の群のエポキシ含有ポリマーはエポキシ-シロキサン樹脂、エポキシ-ポリウレタンおよびエポキシ-ポリエステルである。このようなポリマーは普通その鎖の末端にエポキシ官能基をもっている。エポキシ-シロキサン樹脂とその製造方法はブリューデマン（E.P. Plueddemann）とフランガー（G. Franger）によってジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティー（J. Am. Chem. Soc.）第81巻、第632～5頁（1959年）にさらに詳しく示されている。この文献に記載されているが、エポキシ樹脂はまたアミン類、カルボン酸類、チオール類、フェノール類、アルコール類などとの

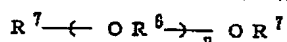
防止するのに充分な量の、ポリ（アルキレンオキサイド）残基部分を含む固着剤からなる硬化性エポキシ組成物が提供される。

本発明の硬化性組成物の説明で使用する「エポキシ樹脂」という用語には、1個または複数個のエポキシ官能基を含有するモノマー性、ダイマー性、オリゴマー性またはポリマー性のエポキシ材料がすべて含まれる。たとえば、ビスフェノール-A（4,4'-イソプロピリデンジフェノール）とエピクロロヒドリンとの反応または低分子量のフェノール-ホルムアルデヒド樹脂（ノボラック樹脂）とエピクロロヒドリンとの反応で得られる樹脂を、単独で、あるいは反応性の希釈剤としてのエポキシ含有化合物と組合せて使用することができる。フェノールグリシジルエーテル、4-ビニルシクロヘキセンジオキサイド、リモネンジオキサイド、1,2-シクロヘキセンジオキサイド、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、スチレンオキサイド、アリルグリシジルエーテルなどのような希釈剤を粘度調節剤として添

反応のような多くの標準的な方法で変性することもできる。これはたとえば、米国特許第2,935,488号、第3,235,620号、第3,369,055号、第3,379,653号、第3,398,211号、第3,403,199号、第3,563,850号、第3,567,797号、第3,677,995号などにも示されている。使用することができるエポキシ樹脂のさらに別の例が、1967年ニューヨークのインターサイエンス・パブリッシャーズ（Interscience Publishers）刊、ポリマーの化学と技術の事典（the Encyclopedia of Polymer Science and Technology）第6巻の第209～271頁に示されている。

本発明で固着剤の機能は、UV光に露出した際のUV硬化性エポキシ樹脂の硬化を遅らせることである。固着剤の量と組成を調整することにより、硬化をUV露光後のある設定時間に固定することができ、あるいは非常に温和な加熱、たとえば70℃で5分間の加熱をするまで硬化を完全に遅らせることができる。

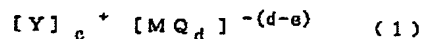
本発明における固着剤はポリ（アルキレンオキサイド）残基部分を有する化合物である。好ましいそのような化合物は次の一般式を有する。



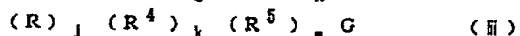
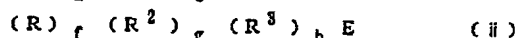
ここで、 R^6 はそれぞれ独立して、炭素原子を2～約8個有する二価で置換か非置換の炭化水素基であり、 R^7 はそれぞれ独立して、水素および炭素原子が1～8個で置換か非置換の炭化水素基から成る群の中から選択され、 n は少なくとも2である。 R^6 が炭素原子を1～5個有し、 R^7 が水素、メチルまたはエポキシ炭化水素であり、 n が2から50までの値を有するものが好ましい。特に良好な性質は、固着剤がエポキシ官能性であるUV硬化性エポキシ樹脂組成物の場合に得られる。すなわち、もっとも好ましいのは R^7 が脂肪族か脂環式のエポキシで、 n が2から10までの値を有する場合である。

エポキシ樹脂を硬化させるのに適したUV触媒は当業者にはよく知られている。本発明者らがもっともよく通じているのは次の一般式のオニウム

光開始剤である。



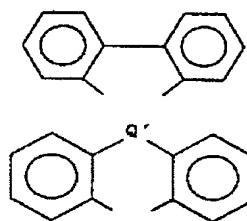
ここで、 Y は次の (i) ～ (iii) から成る群の中から選択されるカチオン性の残基である。



さらに、式 (1) 中の M は金属か半金属の中から選択され、 Q はハロゲン基である。また、上記の (i) ～ (iii) の中で、 R は一価で芳香族の有機基であり、 R^1 は二価で芳香族の有機基であり、 R^2 と R^4 はアルキル、シクロアルキルおよび置換されたアルキルの中から選択された一価で有機の脂肪族残基であり、 R^3 と R^5 は E か G と共に複素環か縮合環の構造を形成する多価の有機基であり、 D は I のようなハロゲン基であり、 E は S 、 Se および Te のの中から選択された Va 族元素であり、 a は0か2に等しい整数、 b は0か1に等しい整数で、 $a + b$ の和は2に等しいかまたは D の原子価に等しく、 f は0～4に等しい整数、 g

は0～2に等しい整数、 h は0～2に等しい整数で、 $f + g + h$ の和は4に等しいかまたは E の原子価に等しい値であり、 j は0～3に等しい整数、 k は0～2に等しい整数、 m は0か1に等しい整数で、 $j + k + m$ の和は3に等しいかまたは G の原子価に等しい値である。さらに、上記式 (1) 中で、 $c = d - e$ 、 e は M の原子価に等しくて2～7に等しい整数であり、 d は e より大きくて8までの値を有する整数である。

R によって包含される基は、同一または異なっていることができ、炭素原子を6～20個有する芳香族の炭素環式か複素環式の基であることができ、これらは $C_{(1-8)}$ のアルコキシ、 $C_{(1-8)}$ のアルキル、ニトロ、クロロなどの中から選択された1～4個の一価の基で置換されていることもできる。さらに詳細にいうと R はフェニル、クロロフェニル、ニトロフェニル、メトキシフェニル、ピリジルなどである。 R^1 に包含される基は次式のような二価の基である。



ここで、 Q' は O 、 CH_2 、 NR' 、 CO 、 CH_2CH_2 および S のの中から選択され、この R' は水素と炭化水素の中から選択される一価の基である。 R^2 と R^4 基にはメチル、エチルなどのような $C_{(1-8)}$ のアルキル、 $-C_2H_4OCH_3$ 、 $-CH_2COOC_2H_5$ 、 $-CH_2COCH_3$ などのような置換されたアルキルが包含される。 R^3 と R^5 基には次式のような構造が包含される。



式(1)のMに包含される金属または半金属はSb、Fe、Sn、Bi、Al、Ga、In、Ti、Zr、Sc、V、Cr、Mn、Csのような遷移金属、ランタノイドたとえばCd、Pr、Ndなどのような希土類元素、Th、Ta、U、Npなどのようなアクチノイド、およびB、P、Asなどのような半金属である。

$[MQ_d]^{-(d-a)}$ によって包含される錯アニオンは、たとえば BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_6^-$ 、 $SbCl_6^-$ 、 $BiCl_6^-$ などである。

上の式(1)に包含されるハロニウム塩には、4, 4'-ジメチルジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、4, 4'-ジクロロジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシジフェニルヨードニウムヘキサフルオロボレートなどがある。その他のハロニウム塩とその製造方法は米国特許第4, 026, 705号(言及によりここに併合する)に開示されている。

モノマー、エポキシプレポリマーまたはそれらの混合物を含むエポキシ樹脂を固着剤およびUV硬化触媒と単にブレンドすることによって製造することができる。得られる硬化性組成物は、25℃の粘度が10センチポイズであるワニスの形態から自由流動性の粉末の形態までとすることができる。

UV硬化触媒の硬化性組成物に対する割合は、前記の塩が活性化されないうちは実質的に不活性である限り、広範囲に変えることができるということが経験によって示されている。硬化性組成物の重量を基準にしてUV硬化触媒を0.1~15重量%の割合で使用すると有効な結果が達成できる。

固着剤の使用量は、所望の遅延、使用する個々のエポキシ樹脂、紫外光露出、および個々の固着剤に依存する。これらの要素を適確に操作することにより、硬化または皮張り(表面が半硬化乾燥状態にまで硬化すること)の遅延を、温和な加熱のない状態で、1分未満から1日から2日までの任

式(1)に包含されるVa族のオニウム塩は、たとえば、トリフェニルフェナシルテトラフルオロボレート、トリフェニルカルベトキシメチルホスホニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルメチルフェニルアシルアルソニウムブロミド、N-フェニルアシルピリジニウムブロミドなどである。その他のVa族のオニウム塩とその製法は米国特許第4, 069, 055号(言及によりここに併合する)に開示されている。

式(1)に包含されるVIa族のオニウム塩は、たとえば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、フェナシルテトラメチルスルホニウムフルオロボレートなどである。その他のVIa族のオニウム塩とその製法は米国特許第4, 058, 400号(言及によりここに併合する)に開示されている。

本発明の固定された硬化性組成物は、エポキシ

意の時に固定(設定)することができる。当業者であれば、ある固着剤に対して、全エポキシ樹脂含量の100重量部につき固着剤が約1重量部という少量から100重量部までの量で有効であることがわかるであろう。もちろん、固着剤がエポキシ官能性である場合には、上記の割合を計算する際に固着剤をエポキシ樹脂の全量の中に含めて計算しなければならない。すなわち固着剤は、

(c)の固着剤であると同時に(a)のエポキシ樹脂であってもよい。エポキシ樹脂の各100重量部に対して固着剤が約5~約50重量部で存在するのが好ましい。この比はエポキシ樹脂100重量部当たり固着剤が約10~約50重量部とするのがもっとも好ましい。

固定された硬化性組成物は、通常の手段により各種の基板に塗布することができ、しかもUV露光のみかあるいはUV露光とその後の温和な加熱との組合せによって半硬化乾燥状態に遅延硬化させることができる。組成物は最低でも触媒を活性化するのに充分なだけのUV露光は受けるべきで

ある。それ以上露光すると、活性化された触媒の収量が高くなり、かつUV放射線源からの放射熱エネルギーがあるので、遅延硬化の期間すなわち開放時間を消費して減らすことになる。もちろん開放時間を調節するための変量として露光時間を変化させてもよいが、皮張りすなわち硬化が始まる前に組成物の露光を止めなければならない。露光後の開放時間中、たとえば、接着剤として機能させたり、他の基板と接着したりするようにこのエポキシ組成物を加工処理することができる。

UV放射線は、約1849Åから4000Åまでの波長で、少なくとも5,000~80,000マイクロワット/cm²の強度とするべきである。強度は露光時間と関連させて十分な露光を確保すべきである。UV露光後、硬化性組成物を最終的に硬化させるには温和な加熱を必要とするかもしれない。そのような加熱は、与えられた時間的制約が有効である程度の低い温度で行なうべきである。加熱が必要な場合およそ40℃からおよそ150℃までの温度が有用である。この加熱を実施

するには、オープン中で、熱物体の放射熱が伝導熱に組成物を露出するか、あるいは赤外線源に組成物をさらすといふ。

実施例

当業者がより容易に本発明を実施することができるよう以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。部とあるのはすべて重量基準である。

成 分

BPAエポキシ — ビスフェノール・Aのジグリシジルエーテル、エポン (Epon) 828樹脂、シェル・ケミカル・コーポレーション (Shell Chemical Corporation)。

シクロエポキシ — エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、ERL4221樹脂、ユニオン・カーバイド・コーポレーション (Union Carbide Corporation)。

ノボラックエポキシ — フェノール・ホルムアルデヒドノボラックのポリグリシジルエーテル、DEN438樹脂、ダウ・ケミカル・カンパニー (Dow Chemical Company)。

固着剤A — プロピレングリコールジ(2,3-エポキシプロピル)エーテル、エポキシ当量=305~335、エポン (Epon) 502樹脂、シェル・ケミカル・コーポレーション (Shell Chemical Corporation)、DER732樹脂、ダウ・ケミカル・カンパニー (Dow Chemical Company)。

固着剤B — プロピレングリコールジ(2,3-エポキシプロピル)エーテル、エポキシ当量=175~205、DER736樹脂、ダウ・ケミカル・カンパニー (Dow Chemical Company)。

固着剤C — ポリ(エチレングリコール)、カルボワックス (Carboxvax) 400樹脂。

触媒A — 担体中固形分50%のトリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、

ゼネラル・エレクトリック・カンパニー (General Electric Company)。

触媒B — 担体中固形分50%のトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ゼネラル・エレクトリック・カンパニー (General Electric Company)。

触媒C — 担体中固形分50%のジ(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ゼネラル・エレクトリック・カンパニー (General Electric Company)。

表中の略号

s = 粘着性のない皮膜がポリマー表面に形成、
w = 目に見える硬化なし、ポリマーは湿潤状態、
g = ポリマーは明らかにゲル化、
t = ポリマーは硬化したが粘着性、
c = ポリマーは固く硬化し、粘着性なし。

実施例はすべて冷間圧延鋼上の10ミルの皮膜である。各々の調合組成物を別々に塗布したサン

ブルを一回および二回、20フィート/分のベルトスピードで、適当な場所に1Rフィルターを設けた2~300ワット/平方インチの中圧水銀蒸気ランプの下に通した。各サンプルはUV露光後70℃で注記してあるときは150℃のオープンに入れた。

実施例1~6

これらの実施例では固着剤の含量を増やしたときの効果を示す。固着剤はグリシジル官能性である。

| 実施例 | 組成および露光回数 | 量 | UV露光後 | | | | | | | | | | | オープン露出時間 | |
|-----|-------------------------------------|---------------|-------|---|---|---|---|---|----|----|---|--------|--|----------|----|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 15 | 分 | | | 5 | 30 |
| 1 | BPA-エポキシ 固着剤A 触媒B 一回 二回 | 100 0 2 | | | | | | | | | | s s | | c* | c* |
| 2 | BPA-エポキシ 固着剤A 触媒B 一回 二回 | 95 5 2 | | | | | | | | | | v s | | c | c |
| 3 | BPA-エポキシ 固着剤A 触媒B 一回 二回 | 75 25 2 | | | | | | | | | | v v | | c | c |
| 4 | BPA-エポキシ 固着剤A 触媒B 一回 二回 | 20 80 2 | | | | | | | | | | v v | | c | c |
| 5 | BPA-エポキシ 固着剤A 触媒B 一回 二回 | 5 95 2 | | | | | | | | | | v v | | c | c |
| 6 | BPA-エポキシ 固着剤A 触媒B 一回 二回 | 0 100 2 | | | | | | | | | | v v | | c | c |

* オープン150℃

実施例7~8

これらの実施例ではUV露光をせずにオープンに露出した際のグリシジル官能性固着剤の応答を示す。

| 実施例 | 組成および露光回数 | 量 | UV露光後 | | | | | | | | | | | オープン露出時間 | |
|-----|-------------------------------------|---------------|--------|---|---|---|---|---|----|----|---|--|--|----------|----|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 15 | 分 | | | 5 | 30 |
| 7 | BPA-エポキシ 固着剤A 触媒B 一回 二回 | 0 100 2 | UV露光なし | | | | | | | | | | | v | |
| 8 | BPA-エポキシ 固着剤A 触媒B 一回 二回 | 0 100 2 | UV露光なし | | | | | | | | | | | v* | |

* オープン150℃

実施例9~10

これらの実施例では固着剤の添加に対する脂環式エポキシ樹脂の応答を示す。

| 実施例 | 組成および露光回数 | 量 | UV露光後 | | | | | | | | | | | オープン露出時間 | |
|-----|------------------------------------|---------------|-------|---|---|---|---|---|----|----|---|--------|--|----------|----|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 15 | 分 | | | 5 | 30 |
| 9 | シクロエポキシ 固着剤A 触媒B 一回 二回 | 100 0 2 | | | | | | | | | | s s | | c | c |
| 10 | シクロエポキシ 固着剤A 触媒B 一回 二回 | 50 50 2 | | | | | | | | | | v c | | c | c |

特開昭63-248825(9)

実施例 11～12

これらの実施例では固着剤の添加に対するノボラックエポキシ樹脂の応答を示す。

| 実施例 | 組成 および 露光回数 | | UV露光後 | | | | | | | | | | | オープン | |
|-----|-------------------|-----|-------|---|---|---|---|---|----|----|------|---|---|------|----|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 15 | 露出時間 | | | | |
| | | 量 | 分 | | | | | | | | | | | 5 | 30 |
| 11 | ノボラック | | | | | | | | | | | | | | |
| | エポキシ | 100 | | | | | | | | | | | | | |
| | 固着剤A | 0 | | | | | | | | | | | | | |
| | 触媒B | 2 | | | | | | | | | | | | | |
| | 一回 | | s | | | | | | | | | | c | | |
| 二回 | | s | | | | | | | | | | c | | | |
| 12 | ノボラック | | | | | | | | | | | | | | |
| | エポキシ | 75 | | | | | | | | | | | | | |
| | 固着剤A | 25 | | | | | | | | | | | | | |
| | 触媒B | 2 | | | | | | | | | | | | | |
| | 一回 | | v | t | | | | | | | | t | c | | |
| 二回 | | t | c | | | | | | | | c | | | | |

実施例 13～14

これらの実施例では低分子量の固着剤を添加して使用する。

| 実施例 | 組成 および 露光回数 | 量 | U V 露光後 | | | | | | | | | | | オープン 露出時間 | |
|-----|-------------------|-----|---------|---|---|---|---|---|----|----|---|--|---|--------------|--|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 15 | 分 | | 5 | 30 | |
| 13 | BPA-エポキシ | 100 | | | | | | | | | | | | | |
| | 固着剤 B | 0 | | | | | | | | | | | | | |
| | 触媒 B | 2 | | | | | | | | | | | | | |
| | 一回 | | | | | | | | | | | | | c | |
| | 二回 | | | | | | | | | | | | | c | |
| 14 | BPA-エポキシ | 75 | | | | | | | | | | | | | |
| | 固着剤 B | 25 | | | | | | | | | | | | | |
| | 触媒 B | 2 | | | | | | | | | | | | | |
| | 一回 | | | | | | | | | | | | | c | |
| | 二回 | | | | | | | | | | | | | c | |

実施例 15～16

これらの実施例では固着剤と組合せてハロニウム塩触媒を使用する。

| 実施例 | 組成 および 露光回数 | 量 | UV露光後 | | | | | | | | | | | オープン 露出時間 | |
|-----|-------------------|-----|-------|---|---|---|---|---|----|----|---|--|---|--------------|--|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 15 | 分 | | 5 | 30 | |
| 15 | BPA-エポキシ | 100 | | | | | | | | | | | | | |
| | 固着剤A | 0 | | | | | | | | | | | | | |
| | 触媒C | 2 | | | | | | | | | | | | | |
| | 一回 | | s | | | | | | | | | | c | | |
| | 二回 | | s | | | | | | | | | | c | | |
| 16 | BPA-エポキシ | 75 | | | | | | | | | | | | | |
| | 固着剤A | 25 | | | | | | | | | | | | | |
| | 触媒C | 2 | | | | | | | | | | | | | |
| | 一回 | | v | | | | | | | v | | | c | | |
| | 二回 | | v | | | | | | | v | | | c | | |

実施例 17～18

これらの実施例では低分子量の固着剤と高分子量の固着剤を使用して比較する。

| 実施例 | 組成 および 露光回数 | | U V 露光後 | | | | | | | | | | | オープン | |
|-----|-------------------|----|---------|---|---|---|---|---|----|----|------|--|---|------|----|
| | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 15 | 露出時間 | | | | |
| | | 量 | 分 | | | | | | | | | | | 5 | 30 |
| 17 | BPA-エポキシ | 75 | | | | | | | | | | | | | |
| | 固着剤 A | 25 | | | | | | | | | | | | | |
| | 触媒 B | 2 | | | | | | | | | | | | | |
| | 一回 | | v | | | | | | | | t | | c | | |
| | 二回 | | v | | | | | t | | t | | | c | | |
| 18 | BPA-エポキシ | 75 | | | | | | | | | | | | | |
| | 固着剤 B | 25 | | | | | | | | | | | | | |
| | 触媒 B | 2 | | | | | | | | | | | | | |
| | 一回 | | v | | | | | | | | v | | c | | |
| | 二回 | | v | | | | | t | | t | | | c | | |

実施例 19

この実施例ではエポキシ官能性をもたない固着剤を使用する。

| 実施例 | 組成 | 量 | UV 露光後 | | | | | | | | | | オープン |
|-----|----------|----|--------|---|---|---|---|---|----|----|------|---|------|
| | および | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 15 | 露出時間 | | |
| | 露光回数 | | 分 | | | | | | | | | | 5 30 |
| 19 | BPA-エポキシ | 75 | | | | | | | | | | | |
| | 固着剤 C | 25 | | | | | | | | | | | |
| | 触媒 B | 2 | | | | | | | | | | | |
| | 一回 | | √ | | | | | | | √ | | C | |
| | 二回 | | √ | | | | | | | √ | | C | |

特許出願人

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ

代理人 (7630) 生 沼 徳 二